

CH 678 526 A5

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 678 526 A5

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>: C 04 B 40/06  
C 04 B 24/04  
C 04 B 28/04  
E 04 G 21/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## ①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 3759/90

②2 Anmeldungsdatum: 28.11.1990

③0 Priorität(en): 27.01.1990 DE 4002412

②4 Patent erteilt: 30.09.1991

④5 Patentschrift  
veröffentlicht: 30.09.1991⑦3 Inhaber:  
Sandoz AG, Basel⑦2 Erfinder:  
Drs, Josef Franz, Wien (AT)

## ⑤4 Verfahren zum Spritzen von Beton.

⑤7 Beim Spritzen von Beton können die Lagerungs- und Verarbeitungszeiten verbessert werden, wenn als Verzögerer ein Stabilisator der Calciumionen als Chelate binden kann, zugegeben wird. Sowohl beim Nassspritzbeton als auch beim Trockenspritzverfahren können die üblichen Beschleuniger zur Aktivierung eingesetzt werden und wird die Festigkeitsentwicklung nicht nachteilig beeinflusst. Bevorzugte Stabilisatoren sind Phosphonsäurederivate mit Hydroxy- und/oder Aminogruppen und deren Mischungen mit einem anderen Verzögerer.

## Beschreibung

Beim Spritzen von Beton nach dem Nassspritzverfahren wird eine fertige Betonmischung in pumpbarer Konsistenz mittels einer Pumpe oder pneumatisch durch Rohr- und Schlauchleitungen zu einer Düse gepumpt. An der Düse wird der dichte Betonstrang mittels zugeführter Pressluft aufgelockert, beschleunigt und an eine Auftragsfläche gespritzt. Zur raschen Erstarrung bzw. Erhärtung dieses verspritzten Betons kann durch spezielle Dosier-  
vorrichtungen bzw. über den Luftstrom ein Erstarrungsbeschleuniger zugesetzt werden.

Um ein Zuwachsen mit aushärtendem Beton oder zumindest ein Ansteifen des Spritzbetons und dadurch verursachte Stopfer in den Förderleitungen zu vermeiden, muss bei jeder Arbeitsunterbrechung diese Leitung entleert und gereinigt werden. Vor allem aus diesem Grund fand das Nassspritzen von Beton nur geringe Anwendung.

Beim Trockenspritzverfahren dient eine Trockenmischung, bestehend aus Zement, Zuschlägen und gegebenenfalls Zusatzstoffen sowie Zusatzmitteln, als Spritzgut, das in der Düse mit Wasser benetzt wird. Auf Grund der Eigenfeuchte der Zuschlagstoffe (etwa 2 bis 6%) wird Wasser in die Trockenmischung eingebracht, welches mit dem Zement eine Vorhydratation eingeht. Daher darf, um ein einwandfreies Auftragen des Spritzbetons zu gewährleisten, die Verarbeitungszeit von 1 1/2 Stunden in der Regel nicht überschritten werden. Besonders bei Sanierungsarbeiten, Hangsicherungen, usw., aber auch bei umfangreichen Spritzarbeiten treten jedoch unberechenbare Arbeitsunterbrechungen auf, die zu Verarbeitungszeiten von mehreren Stunden führen und dadurch eine wesentliche Qualitätsverminderung bis hin zur Unbrauchbarkeit der Trockenmischung bewirken.

Es bestand also ein Problem, sowohl bei Nassspritzbeton als auch beim Trockenspritzverfahren, das jedoch nicht mit herkömmlichen Verzögerern, die in sonstigen Betonmischungen eingesetzt werden, gelöst werden kann, weil man einen zu starken Einfluss auf die Erstarrung befürchten musste.

Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung bestimmter Stabilisatoren im Spritzbeton eine längere Verarbeitungszeit erzielt werden kann, so dass Arbeitsunterbrechungen von mehreren Stunden möglich werden. Trotzdem kann die stabilisierte Betonmischung durch Einsatz der üblichen Beschleuniger jederzeit aktiviert und in gewohnter Weise gespritzt werden, ohne dass die Druckfestigkeit des gespritzten Betons darunter leidet. Während der Unterbrechung ist keinerlei Reinigungs- oder Wartungsaufwand zu treffen. Beim Trockenspritzverfahren gibt es ausserdem keine schädliche Auswirkung auf und sogar Verbesserung (Reduktion) von Rückprall und Staubeentwicklung und es wird die erhöhte Stopfergefahr in der Förderleitung vermieden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Spritzen von Beton, welches durch die Anwesenheit eines Stabilisators, der Calciumionen als Chelate binden kann, als Verzögerer in der Betonmischung gekennzeichnet ist. Die Betonmischung

kann mit einem üblichen Beschleuniger aktiviert werden. Dieses Verfahren kann sowohl als Nassspritzverfahren als auch als Trockenspritzverfahren ausgestaltet sein. In beiden Fällen enthält die Betonmischung, welche zur Düse geführt wird, den Stabilisator, während der Beschleuniger in der Düse zugefügt wird.

Bevorzugte Stabilisatoren im erfindungsgemässen Verfahren sind Phosphonsäure-Derivate mit Hydroxy- und/oder Aminogruppen, die Calciumionen als Chelate binden können. Bevorzugt werden Verbindungen, die als Dequest-Produkte von der Firma Monsanto Co. verkauft werden, und zwar:

– Dequest 2000: Aminotri(methylenphosphonsäure)  
– Dequest 2006: Aminotri(methylenphosphonsäure)-  
pentanatriumsalz

– Dequest 2010:

1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure

– Dequest 2016:

20 1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure-tetra-  
natriumsalz

– Dequest 2041:

Äthylendiamintetra(methylenphosphonsäure)

– Dequest 2047:

25 Äthylendiamintetra(methylenphosphonsäure)-  
calcium/natriumsalz

– Dequest 2051:

Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)

– Dequest 2054:

30 Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)-  
kaliumsalz

– Dequest 2060:

Diäthylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)

– Dequest 2066:

35 Diäthylentriaminpen-  
ta(methylenphosphonsäure)natriumsalz.

Andere geeignete Verzögerer sind Hydroxycarbonsäuren und ihre Salze, wie Salicyl-, Zitronen-, Milch-, Glucon-, Wein-, Mucon-, und Glucoheptansäure; Polycarbonsäuren und ihre Salze, wie Malein-, Fumar-, Itacon-, Malon-, Bernstein- und Phthalsäure sowie auch Polymalein-, Polyfumar-, Polyacryl- und Polymethacrylsäuren, vorzugsweise mit niedrigerem Molekulargewicht; Antioxydantia, wie Ascorbin- und Isoascorbinsäure; Polymere wie sulfonsäurehaltige Acrylpolymere und Polyhydroxysilane vorzugsweise mit niedrigerem Molekulargewicht; Aldosen bzw. Ketosen, wie Zucker und Maissirup sowie Lignosulfonate wie Calciumlignosulfonat. Ausserdem kommen anorganische (Phosphate, Borate) oder organische Komplexbildner (EDTA, NTA) und Zeolite in Frage. Hydroxycarbonsäuren, Polycarbonsäuren, Phosphate und organische Komplexbildner sind von diesen bevorzugt.

Besonders geeignete Verzögerer sind Mischungen von mindestens einem Phosphonsäurederivat und mindestens einem anderen Verzögerer. Da viele der Verzögerer, die nicht zur Gruppe der Phosphonsäurederivaten gehören, auch Wasser reduzierende Eigenschaften aufweisen, können diese auch die Druckfestigkeit des ausgehärteten Betons erhöhen.

Besonders bevorzugte Verzögerer sind Mischungen eines Dequest-Produktes mit Zitronen-

säure, vor allem Dequest 2000 und Zitronensäure. Bevorzugte Verhältnisse von Dequest-Produkt zu Zitronensäure gehen von 1:1 bis 2:1.

Als Beschleuniger werden die üblicherweise beim Spritzbeton eingesetzten Produkte verwendet. So können nicht nur Alkalialuminate und deren Mischungen mit Pottasche, sondern auch Silikate wie Wasserglas ohne zusätzliche Inanspruchnahme eines Aktivators die Zementhydratation wieder starten und eine schnelle Erhärtung des Spritzbetons erfolgt. Die Dosierung ist – wie immer – von vielen Randbedingungen abhängig und schwankt zwischen 1,0 und 25% des Zementgewichtes, bevorzugt 3–10%. Als Richtwerte gelten für das Trockenspritzverfahren etwa 6 Masse-% des Bindemittels (Zement bzw. Zement + Zusatzstoff), beim Nassspritzen dagegen ca. 8 Masse-%.

Die Mengen an Verzögerer und Beschleuniger, die als Gewichtsprozent der Betonmischung im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, hängen von verschiedenen Faktoren ab, die der Fachmann ohne weiteres erkennen kann. Als solche seien genannt:

1) Die Formulierung des verwendeten Verzögerers und Beschleunigers.

2) Die Dauer der gewünschten Verzögerung. Normalerweise ist diese 2–18 Stunden (über Nacht), gelegentlich auch bis 72 Stunden (Wochenende).

3) Der Zementtyp. Es können ASTM-Typen I–V benutzt werden, Typ I und II sind aber bevorzugt. Der Gehalt an Zusatzstoffen wird zum Zementgehalt dazugerechnet.

4) Die Zeit zwischen Herstellung der Betonmischung und Zugabe des Verzögerers. Dieser kann zum ungebrauchten Teil der Betonmischung zugegeben werden und zwar solange die Betonmischung die benötigten Frischbetoneigenschaften hat. Vorzugsweise wird der Verzögerer bis maximal 1,5 Stunden nach Herstellung der Mischung zugegeben. Je länger dieser Zeitabschnitt ist, umso mehr Verzögerer muss zugegeben werden.

5) Die Temperatur der Betonmischung. Je höher die Temperatur ist, umso schneller härtet die Mischung aus und umso mehr Verzögerer wird entsprechend gebraucht. Wegen der schnelleren Aushärtung sollte man bei Temperaturen über 20°C vorzugsweise den Verzögerer innerhalb einer Stunde nach der Herstellung der Betonmischung zugeben.

6) Die Art und die Mengen der Zusätze in der ursprünglichen und in der frisch zugegebenen Zementmischung.

Falls gewünscht können dem Beton auch wasserreduzierende Zusatzmittel zugegeben werden. Bevorzugt sind diejenigen, welche in ASTM C 494 als «Type A admixtures» bezeichnet werden. Diese Wasser reduzierenden Mittel haben selbst keine wesentlichen Verzögerungs- oder Beschleunigungseigenschaften. Ein solches Produkt wird von der Firma Master Builders Inc. unter dem Namen Pozzolith Polyheed und von MBT unter dem Namen Rheobuild 1000 verkauft.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert. Prozentangaben sind als Ge-

wichtsprozent zu verstehen, Temperaturangaben in Celsiusgraden.

#### BEISPIEL 1 (Nassspritzbeton)

Als Betonspritzmaschine wird eine Betonpumpe Guni 48 (Firma Turbosol) mit 40 m Schlauchleitung (Durchmesser 5 cm) verwendet. Als Spritzgut wird eine Betonmischung eingesetzt, die aus Portlandzement, Wasser und einem Aggregat mit Körnung 0/4 mm, Sieblinie B und mit hohem Feinteilgehalt besteht. Das Wasser/Zement-Verhältnis ist ca. 0,56 und das Ausbreitmass ca. 60 cm. Als Stabilisator wird eine wässrige Lösung von 12,8% Aminotri-(methylen-phosphonsäure) und 8% Zitronensäure, als Beschleuniger eine wässrige Lösung von Natriumaluminat und Pottasche (Barra Gunit F 96 der Firma MBT) eingesetzt.

Um das Konsistenzverhalten von fertiggemischtem Beton in der Pumpe und in den Schlauchleitungen zu prüfen, wird eine Betonmischung mit der Zusammensetzung:

Portlandzement 35 450 Teile  
Steinmehl 50 Teile  
Sand 0/1 680 Teile  
Sand 1/4 1000 Teile  
Stabilisator 9 Teile  
Wasser 261 Teile

Im Betonmischer gemischt, in die Pumpe gefüllt, im Kreis gepumpt, die Pumpe über längere Zeit abgestellt, wieder angefahren und die Betonkonsistenz, der Pumpendruck und die Betontemperatur gemessen. Der Pumpendruck bleibt von Anfang bis zum Ende des Versuches (nach 5 Stunden) gleich und beträgt 10 bar. Die Betontemperatur bleibt in der Pumpe über 4 Stunden konstant und beträgt 12°. Im in der Sonne liegenden Schlauch steigt die Temperatur auf 16°. Das Ausbreitmass fällt von 62 cm in der ersten Stunde um 1 cm auf 61 cm, nach weiteren 1,5 Stunden auf 56 cm, was jedoch keinen Einfluss auf den Pumpendruck hat. Durch Ergänzung der Betonmischung mit Frischbeton wird die Konsistenz wieder auf 62 cm erhöht und fällt innerhalb von weiteren 2,5 Stunden auf 58 cm.

Beim Verspritzen von industriell gemischtem Beton ähnlicher Zusammensetzung unter Zugabe von Beschleuniger (8% bezogen auf Zementgewicht) wurde festgestellt, dass diese Mischung trotz der relativ hohen Dosierung von 2% des Zementgewichtes eines Stabilisators eine ähnliche Festigkeitsentwicklung zeigt, wie Beton ohne Stabilisator. Dabei ist die Reaktionsfähigkeit des Systems innerhalb von einigen Stunden unabhängig vom Betonalter, im Gegensatz zu konventionellem Spritzbeton, welcher mit zunehmendem Alter schlechter reagiert.

#### BEISPIEL 2 (Trockenspritzverfahren)

Aus 400 Teilen Portlandzement 375 und 1850 Teilen Zuschlag (Korngrösse 0/8, Sieblinie B, 5% Eigenfeuchte) wird eine Trockenmischung hergestellt und während des Mischens in der Mischbirne mit 1,3% der Zementmasse (d.h. 5,2 Teilen) eines Stabilisators wie in Beispiel 1 versetzt.

Es wird 5 Minuten nachgemischt und zwei Mi-

schungen miteinander verglichen: die eine wird 16 Stunden nach der Herstellung, die zweite 1 Stunde nach der Herstellung unter Verwendung von 6% Barra Gunit LL (handelsüblicher Pulvergunittyp auf Aluminatbasis) verspritzt. Die Festigkeitsentwicklung entspricht den in der Spritzbetonpraxis üblichen Werten. Zwischen den lange bzw. kurz gelagerten Mischungen ist kein Unterschied feststellbar. Die Druckfestigkeit nach 7 und 28 Tagen war bei der Verarbeitungszeit von 16,5 Stunden höher als bei ein-stündiger Lagerung.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Spritzen von Beton, dadurch gekennzeichnet, dass die Betonmischung als Verzögerer einen Stabilisator enthält, der Calciumionen als Chelate binden kann. 15
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Betonmischung in der Düse mit einem Beschleuniger aktiviert wird. 20
3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine fertige Betonmischung nass gespritzt wird.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass gemäss dem Trockenspritzverfahren zunächst eine Trockenmischung hergestellt wird, die den Stabilisator bereits enthält. 25
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator ein Phosphonsäure-Derivat mit Hydroxy- und/oder Aminogruppen verwendet wird. 30
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator eine Verbindung aus der Gruppe von Hydroxycarbonsäuren oder Polycarbonsäuren und ihren Salzen, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Aldosen, Ketosen, anorganische bzw. organische Komplexbildner und Lignosulfonaten eingesetzt wird. 35
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator eine Mischung von mindestens einem Phosphonsäurederivat und mindestens einem anderen Verzögerer eingesetzt wird. 40
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator eine Mischung eines Phosphonsäure-Derivats mit Zitronensäure eingesetzt wird. 45
9. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschleuniger eine Mischung von Alkalialuminat mit Pottasche eingesetzt wird. 50
10. Verfahren gemäss Anspruch 2 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass beim Trockenspritzverfahren etwa 6 Masse % des Bindemittels eingesetzt werden. 55

60

65